

University of Groningen

## Reduction of loss processes in polymer light-emitting diodes

Abbaszadeh, Davood

**IMPORTANT NOTE:** You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

2016

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

Abbaszadeh, D. (2016). *Reduction of loss processes in polymer light-emitting diodes*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. University of Groningen.

### Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

### Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

---

## Samenvatting

---

Verlichtingstechnologie dateert uit 1878, toen Edison de eerste succesvolle elektrische gloeilamp uitvond, met een gloeidraad uit koolstof. Meer dan een eeuw veranderde het ontwerp van de gloeilamp nauwelijks en het rendement verbeterde evenmin. Slechts 5% van de verbruikte energie wordt in licht omgezet, terwijl de resterende 95% als warmte wordt verloren. Met de invoering van lichtuitstralende diodes (light-emitting diodes; LEDs) nam het rendement en de levensduur drastisch toe. Het rendement van een gloeilamp is bijvoorbeeld 14 lumen/watt, met een levensduur van 1000 uur, hetgeen duidelijk minder is dan voor een led, welke een rendement van ongeveer 95 lumen/watt heeft en een levensduur van 10.000 tot 50.000 uur. Hoewel leds erg economisch zijn wat betreft levensduur en rendement, is de aanschafprijs van een ledlamp een orde van grootte hoger dan die van een gloeilamp. Gebruikelijke leds worden gemaakt van anorganische halfgeleiders en behoeven uiterst geavanceerde productietechnieken, hetgeen leds prijzig maakt. Geleidende polymeren of kleine moleculen zijn te gebruiken als goedkope vervanging voor anorganische elektronische componenten. Omdat polymeren vanuit oplossing kunnen worden verwerkt, verschaft dit de mogelijkheid om goedkope, hoogefficiënte en flexibele lichtbronnen te vervaardigen op basis van roll-to-roll depositietechnieken, zoals printen en coaten.

Polymere leds (PLEDs) zijn een veelbelovende potentiële vervanger van gebruikelijke anorganische leds, hoewel hun rendement en bestendigheid verhoogd dienen te worden. De elektrische prestaties van geleidende polymeren hangen af van de eigenschappen van hun ladingstransport (van zowel elektronen als gaten). In componenten gemaakt van geconjugeerde polymeren is het gatentransport gewoonlijk begrensd door ruimtelading en vrij van ladingsvallen (traps), terwijl het elektronentransport sterk is gereduceerd (meer dan 3 ordes van grootte) als gevolg van elektronenvallen in de

verboden energiebandkloof. Deze onvolkomenheid is op twee manieren van negatieve invloed op de prestaties van op polymeer gebaseerde elektronische componenten. Ten eerste blijft de recombinatiezone, als gevolg van ongebalanceerd transport, in de buurt van de metallische kathode, wat tot gevolg heeft dat het exciton zijn energie naar de metallische kathode kan overdragen. Ten tweede bevordert de aanwezigheid van ladingsvallen het trap-geassisteerde recombinatieproces, hetgeen niet leidt tot het uitzenden van een foton en dus een belangrijk verliesmechanisme is in PLEDs. Om het rendement van PLEDs te verbeteren moeten we de processen die het rendement van PLEDs beperken begrijpen. In **hoofdstuk 1** vatten we de fysica van geconjugeerde polymeren samen, alsmede processen die het rendement van PLEDs beïnvloeden. In **hoofdstuk 2** wordt de werking van blauwe PLEDs op basis van polyspirobifluoreen (PSF) onderzocht, waarbij de concentratie van  $N,N,N',N'$ -tetraaryldiamino bifenyl (TAD) gatentransporteenheden wordt gevarieerd. Het gaten- en elektronentransport in een serie van PSF-TAD copolymeren wordt bestudeerd, waarbij polymeren met TAD concentraties van 0%, 5%, 7.5%, 10% en 12.5% worden gebruikt. Volgens modelberekeningen werd verwacht dat een 5% TAD concentratie zou leiden tot de beste prestatie in een PLED, als gevolg van een beter gebalanceerd ladingstransport en een vermindering van niet-stralende SRH recombinatie. In het experiment werd waargenomen dat de PLED met het 10% TAD copolymeer het best presteerde. Uit analyse van het ladingstransport bleek dat in het 10% TAD copolymeer het aantal (extrinsieke) elektronenvallen een factor drie tot vijf lager was dan in de vier andere copolymeren, die allemaal de universele landingsvalconcentratie hadden in het  $3 - 5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  bereik. Deze gereduceerd ladingsvalconcentratie leidt tot een verbeterd elektronentransport, zodat de recombinatiezone van de kathode naar de anode verschuift bij voldoende aangelegde spanning. Bij de andere copolymeren blijft de recombinatiezone bij de kathode. Verder leidt de verminderde concentratie van elektronenvallen tot een vermindering van trap-geassisteerde recombinatie. Door de combinatie van deze twee factoren is het rendement van de 10% TAD PLED bijna dubbel zo groot als de verwachte waarde. Dit hoofdstuk leert ons dat het gebruik van gatentransporteenheden en een reductie van de dichtheid van elektronenvallen kan resulteren in een significant verhoogd rendement in PLEDs.

Voor één van de polymeren uit **hoofdstuk 2**, namelijk PSF-10%TAD, verschuift de recombinatie zone van de kathode naar de anode bij toenemende spanning, als gevolg van een hogere elektronenmobiliteit en een kleiner aantal elektronenvallen. De spanningsafhankelijkheid van het lichtrendement kan gereproduceerd worden met behulp van een drift-diffusiemodel, onder de voorwaarde dat het uitdoven van excitonen aan de poly(3,4-ethyleendioxythiofeen):poly(styreensulfonzuur) (PEDOT:PSS) anode en de metallische kathode in gelijke mate gebeurt. Gedemonstreerd wordt dat het uitdoven van excitonen aan de PEDOT:PSS anode verantwoordelijk is voor de daling van het rendement van blauwe PLEDs bij hogere spanningen. De daling van het rendement bij hogere spanningen werd uitgeschakeld door een blokkerende laag van poly(9-vinylcarbazool) (PVK) te gebruiken, hetgeen in efficiëntere PLEDs resulteerde. Het uitdoven van excitonen aan de anode, zoals besproken in **hoofdstuk 3**, toont voor de eerste maal dat niet alleen het uitdoven van excitonen aan de kathode relevant is in PLEDs,

maar dat hetzelfde proces ook aan de kant van de anode moet worden meegenomen, in het bijzonder voor PLEDs met zeer dunne actieve lagen.

Tot dusver hebben we ons gericht op bekende interne verliesmechanismes in PLEDs, zoals Shockley-Read-Hall recombinatie en het uitdoven van excitonen aan de elektrodes. In **hoofdstuk 4** spitsen we ons toe op manieren om verliesmechanismes in PLEDs te verhinderen door een multilaagsstructuur te gebruiken en te begrijpen hoe microtrilholteffecten de prestaties beïnvloeden. Om het uitdoven van excitonen aan de metallische kathode uit te schakelen wordt de emitterende laag gescheiden van de kathode door een gatenblokkerende laag (HBL). We onderzoeken een groot laagdiktebereik van enkellaags en dubbellaags PLEDs, waarbij de dikte van de poly[2-methoxy-5-(2'-ethylhexyloxy)-p-fenyleen vinylene] (MEH-PPV) emitterende laag wordt gevarieerd en de poly(9,9'-dioctylfluoreen) (PFO) HBL constant wordt gehouden op 20 nm. Het hoogste rendement voor de enkel- en dubbellaags PLEDs wordt bereikt voor een totale polymeerlaagdikte van ongeveer 90 nm. Daaruit blijkt dat het toevoegen van een HBL alleen effectief is als de luminescentietoename door microtrilholteffecten wordt hersteld. De relatieve toename in rendement voor dubbellaags PLEDs in vergelijking met enkellaags PLEDs varieert van 283% voor een laagdikte van 30 nm tot 20% voor een laagdikte van 250 nm.

Eén van de grootste uitdagingen op het gebied van PLEDs is het vergroten van hun stabiliteit en levensduur. De voornaamste reden voor de snelle degradatie van zulke componenten is het gebruik van reactieve metalen, zoals barium of calcium, als elektrodemateriaal. In **hoofdstuk 5** beschrijven we de fabricage van een hoogefficiënte PLED, bestaande uit een luchtstabiele kathode op basis van deels geoxideerd aluminium ( $\text{AlO}_x$ ). Deze kathode wordt aangebracht bovenop een tussenlaag van geconjugeerd polymeer, die zich uiteindelijk tussen de kathode en het emitterende polymeer zal bevinden. We het polymeer poly(9,90-di-n-octylfluoreen-alt-benzothiadiazool) (F8BT) uitgekozen, dat een LUMO van 3.2 eV onder het vacuümniveau heeft, voor de tussenlaag tussen het lichtuitstralende polymeer MEH-PPV (LUMO = -2.9 eV) en de  $\text{AlO}_x$  kathode. De F8BT tussenlaag dient niet alleen als een gatenblokkerende laag, maar helpt ook de elektroneninjectie in het lichtuitstralende polymeer door een energetische trap te vormen van  $\text{AlO}_x$  naar de emitterende laag. Het rendement van de PLED met een aluminiumoxide kathode en een F8BT tussenlaag is dubbel zo hoog als het rendement van een PLED met de gebruikelijke Ba/Al kathode en het rendement is spanningsonafhankelijk.

Zoals vermeld in de inleiding vermindert de aanwezigheid van elektronenvallen het rendement van PLEDs aanzienlijk. Aangezien de oorsprong van de elektronenvallen niet bekend is, is het moeilijk om ze weg te nemen en is het tot nog toe niemand gelukt om ladingsvalvrij elektronentransport in geconjugeerde polymeren voor PLEDs te realiseren. In **hoofdstuk 6** presenteren we een alternatieve methode om de effecten van elektronenvallen te verminderen en zelfs weg te nemen. Dit doen we door gelijktijdig zowel de ladingsvallen als de transporttoestanden te verdunnen, wat bereikt wordt door het halfgeleidende polymeer te verdunnen in een elektronisch inerte matrix. Het effect van verdunning op het invangen van ladingsdragers in ladingsvallen

volgt uit de statistiek tussen vrije en ingevangen ladingsdragers, zoals afgeleid door Mark en Helfrich in 1962. We tonen aan dat in mengsels van geconjugeerde polymeren bestaande uit 10% halfgeleider en 90% isolerend materiaal de effecten van elektronenvallen effectief weggenomen kunnen worden. Daardoor werden we in staat gesteld om PLEDs te fabriceren met gebalanceerd elektronen- en gatentransport en verminderde trap-geassisteerde recombinatie, hetgeen leidde tot een verdubbeling van het rendement en een bijna tienvoudige verlaging van de materiaalkosten.

Omdat polymeren die blauw licht uitstralen erg belangrijk zijn om wit licht te genereren, hebben we de verdunningsmethode op deze polymeren getest in **hoofdstuk 7**. De J-V karakteristieken toonden dat in het verdunde blauwe PSF polymeer de elektronenmobilititeit ten minste een orde van grootte groter is dan de gatenmobilititeit. In een zuiver polymeer kan dit niet waargenomen worden omdat het elektronensport sterk gehinderd wordt door ladingsvallen. Bovendien tonen we aan dat het rendement van een blauwe PSF PLED, verdund met PFO, meer dan twee keer zo hoog is, zoals ook waargenomen voor PLEDs gebaseerd op MEH-PPV.